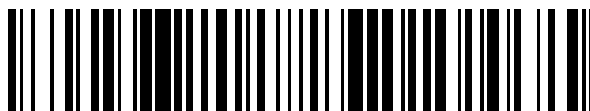


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 069**

51 Int. Cl.:

B01D 61/14 (2006.01)

C08G 61/08 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

B01D 71/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2018 PCT/EP2018/085630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2019 WO19121767**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2018 E 18816152 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3519083**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polialquénámeros estables a la temperatura**

30 Prioridad:

18.12.2017 EP 17208211

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2021

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MICOINE, KÉVIN;
KOLEVA, VELICHKA;
MEIER, RALF y
VAZQUEZ TORAN, PEDRO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 811 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de polialquénámeros estables a la temperatura

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de composiciones que contienen polialquénámeros.

- 5 Los polialquénámeros como polioctenámero (por ejemplo Vestenamer® de la firma Evonik) se emplean, por ejemplo, en neumáticos, artículos de goma, pegamentos o envases. El punto de fusión es importante en muchas aplicaciones, ya que un polioctenámero con un punto de fusión más elevado presenta una cristalinidad más elevada, lo que conduce a mejores propiedades mecánicas en la mayor parte de aplicaciones.

- 10 Los polioctenámeros se pueden obtener mediante metátesis de cicloocteno con apertura de anillo. Con este fin se debe añadir un catalizador. Como catalizador son apropiados, a modo de ejemplo, complejos de wolframio (US3597406, US4095033, DE2619197), complejos de molibdeno (EP0218138; *Polymer* 1995, 36, 2787-2796) y complejos de rutenio (*J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9858-9859; *Macromolecules* 1993, 26, 4739-4741). Los carbenos de rutenio son aplicables en especial de diversas maneras y toleran todos los grupos químicos habituales (EP0626402, US8324334, US2016/159942). Son muy especialmente apropiados complejos de carbeno de rutenio, que portan un
- 15 ligando carbeno N-heterocíclico como una de los rasgos característicos.

- Las reacciones de polimerización con apertura de anillo se pueden detener, a modo de ejemplo, mediante la adición de alquilviniléteres, como etilviniléter o butilviniléter, así como de alquilvinilsulfuros como etilvinilsulfuro (*Macromolecules* 2000, 33, 6239-6248). En este caso se forma un carbeno de Fischer que no cataliza la metátesis con apertura de anillo. Además, el carbeno de rutenio se desprende de la cadena polimérica mediante esta reacción
- 20 química.

- Con los procedimientos de producción previos con catalizadores de Mo o W se pueden producir polioctenámeros con un punto de fusión como máximo de 54°C a 56°C. Además, tales polímeros contienen habitualmente componentes metálicos elevados, así como proporciones de cloruro elevadas. Estas se sitúan por encima de 50 ppm de wolframio o molibdeno, así como más de 50 ppm de aluminio (en el caso de cocatalizadores basados en Al), o bien más de 50
- 25 ppm de cloruro. Las trazas de cloruro y metal permanecen en el material polimérico y no se pueden separar sin más. Estas trazas metálicas se deben mantener lo más reducidas posible en muchas aplicaciones, por ejemplo en la industria de productos alimenticios o en medicina.

- Tras la síntesis a escala de producción, el polioctenámero se seca a una temperatura por encima de 180°C durante varias horas bajo vacío para eliminar completamente el disolvente de la reacción. Además, el polímero se puede
- 30 elaborar a temperatura elevada según aplicación. Durante estos tratamientos a alta temperatura pueden tener lugar reacciones secundarias, que reducen el punto de fusión y la entalpía de fusión del polímero. Los puntos de fusión del polioctenámero se sitúan frecuentemente por debajo de 40°C. Una reducción del punto de fusión y de la entalpía de fusión significa una modificación de las propiedades fisicoquímicas del polímero, lo que no es aceptable en muchas aplicaciones.

- 35 El documento WO 2017/060363 describe la purificación de polialquénámeros por medio de filtración en membrana. El polímero se produce con un sistema de catalizador de wolframio/aluminio y presenta un punto de fusión de 54°C. Además están contenidas proporciones metálicas de aluminio y wolframio de más de 50 ppm. Además se describe la reacción con carbenos de rutenio como catalizador. Sin embargo, el catalizador o un producto de degradación del catalizador (especies de rutenio inorgánicas) pueden obturar el material de la membrana.

- 40 En el documento EP 3034538 A1 se describen biomateriales para aplicaciones médicas que contienen antibióticos. En un ejemplo se polimerizan norborneno y norborneno funcionalizado en presencia de un catalizador, desactivándose el catalizador a continuación mediante adición de etilviniléter. Sigue una purificación por medio de ultrafiltración. El documento EP 2933274 A1 (US 2015/299362 A1) da a conocer procedimientos para la producción de polímeros por medio de polimerización metatética con apertura de anillo. En este caso se generan compuestos de Ru asequibles y
- 45 se reduce la cantidad de catalizador en el caso de actividad de catalizador mejorada. Schwab et al. describen en *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 100 la síntesis y la aplicación de catalizadores de Ru, empleándose cicloocteno entre otros y añadiéndose etilviniléter. Sigue una purificación por medio de columnas y precipitación.

- La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición polialquénámeros que no presenten los inconvenientes del estado de la técnica. Los polialquénámeros debían presentar un punto de fusión más elevado frente
- 50 a polialquénámeros conocidos. Además, en los polialquénámeros debían estar contenidas las menores proporciones posibles de metal. Asimismo, el polialquénámero debía mantener sus propiedades, como el punto de fusión, a una temperatura de elaboración de 180°C, y ser estable a la temperatura de este modo. Un polioctenámero debía presentar un punto de fusión de al menos 57°C.

Sorprendentemente se descubrió un procedimiento para la producción de polialquenámeros con el que se pudo solucionar la tarea. En este caso, el procedimiento según la invención para la producción de una composición que contiene polialquenámero comprende los siguientes pasos:

- 5 a) reacción de al menos un cicloalqueno mediante polimerización metatética con apertura de anillo en al menos un disolvente orgánico bajo obtención de una mezcla de productos que contiene polialquenámero, realizándose la polimerización en presencia de al menos un catalizador que contiene metal, y seleccionándose el metal a partir de renio, rutenio, osmio o mezclas de estos, seleccionándose el cicloalqueno a partir del grupo constituido por ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclododeceno y mezclas de estos,
- 10 a) adición de al menos un derivado de alquilvinilo, que se selecciona a partir de alquilviniléter, alquilvinilsulfuro o mezclas de estos, tras la polimerización, y
- b) elaboración de la mezcla de productos para la eliminación del catalizador bajo obtención de la composición que contiene polialquenámero, efectuándose la elaboración por medio de filtración en membrana en al menos un disolvente orgánico.

15 Sorprendentemente se descubrió que la estabilidad térmica de los polialquenámeros se mejora considerablemente si se forman carbenos de Fischer (aductos de catalizador-alquilviniléter, o bien aducto de catalizador-alquilvinilsulfuro), mediante la adición de un alquilviniléter, o bien alquilvinilsulfuro, tras el paso de polimerización con los catalizadores, y se efectúa una filtración en membrana subsiguiente. Además, estos carbenos de Fischer se pueden separar en la filtración en membrana de manera más eficiente que otros catalizadores que contienen metales. De este modo se pueden obtener polialquenámeros con menores proporciones de metales. Los puntos de fusión se sitúan por encima de los puntos de fusión de los polialquenámeros que se producen según procedimientos del estado de la técnica. El polioctenámero que se obtiene mediante el procedimiento según la invención presenta un punto de fusión de al menos 57°C tras temperado (180°C durante 20 horas, presión 1 mbar).

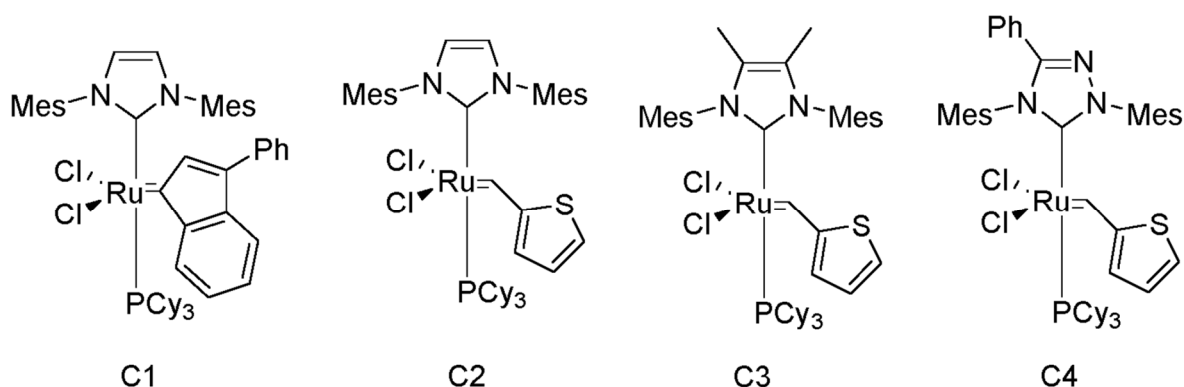
25 El cicloalqueno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclododeceno y mezclas de estos. Debido a la disponibilidad y manejabilidad, el cicloocteno es un excelente cicloalqueno. El cicloalqueno comprende preferentemente cicloocteno, de modo especialmente preferente, está constituido por este monómero. Se pueden emplear varios cicloalquenos, de modo que se producen copolímeros de polialquenámero. Los cicloalquenos pueden estar sustituidos con grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos alcocarbonilo y/o átomos de halógeno.

30 La reacción de polimerización se realiza en al menos un disolvente. Son disolventes apropiados disolventes en especial apolares aromáticos o alifáticos, siendo preferentes disolventes apróticos apolares alifáticos. A modo de ejemplo son apropiados hidrocarburos saturados alifáticos como hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, cicloheptano o ciclooctano; hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno o mesitileno; hidrocarburos halogenados como clorometano, diclorometano, cloroformo o tetracloruro de carbono; éteres como dietiléter, tetrahidrofurano o 1,4-dioxano, cetonas como acetona o metiletilcetona, éteres como acetato de etilo, así como mezclas de los disolventes citados anteriormente. De modo especialmente preferente, el disolvente para la reacción se selecciona a partir del grupo constituido por alcanos con cinco a doce átomos de carbono, de modo aún más preferente cinco a ocho átomos de carbono y tolueno. Por lo demás se seleccionan preferentemente tetrahidrofurano, metiletilcetona, clorometano, diclorometano, cloroformo o mezclas de estos. Son muy especialmente preferentes hexano o tolueno, seleccionándose en especial hexano. El contenido en disolvente se puede ajustar, a modo de ejemplo, a un valor de 20 a 60 % en peso, preferentemente de 40 a 60 % en peso, referido al peso total de cicloalqueno y disolvente.

En la selección del disolvente para la reacción de metátesis con apertura de anillo se debe asegurar que el disolvente no desactive el catalizador, o bien la especie catalíticamente activa. El especialista puede identificar esto mediante ensayos sencillos o mediante estudio de la literatura.

45 La polimerización se realiza preferentemente a temperaturas de 20 a 100°C, de modo preferente 30 a 80°C. La presión en el aparato de síntesis asciende habitualmente a 1 a 7 bar. Durante la polimerización, la concentración de monómeros en cicloalqueno asciende a 0,1 hasta 60 % en peso, preferentemente 20 a 50 % en peso, referido respectivamente al peso total de cicloalqueno y catalizador, así como, en caso dado, reguladores y disolvente presentes.

50 Para la catálisis de la polimerización se emplean catalizadores que contienen metal. Son metales apropiados renio, rutenio, osmio o mezclas de estos, siendo preferentes catalizadores que contienen rutenio. Son especialmente apropiados complejos metal-carbeno que portan un ligando Carbeno N-heterocíclico. Son ejemplos de catalizadores especialmente apropiados



Los catalizadores que contienen wolframio habituales en el estado de la técnica no son apropiados para el presente procedimiento. Mediante la adición de alquilviniléteres no se forman carbenos de Fischer y los metales del catalizador no se pueden separar eficazmente por medio de filtración en membrana. Además, el punto de fusión, a modo de ejemplo del polioctenámico que se produce por medio del catalizador de wolframio, se sitúa por debajo de 57°C.

Para la interrupción de la polimerización se añade alquilviniléter, o bien alquilvinilsulfuro. Los alquilviniléteres apropiados se seleccionan preferentemente a partir de metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter, butilviniléter y sus mezclas. Son preferentes etilviniléter, butilviniléter y sus mezclas. Los alquilvinilsulfuros apropiados se seleccionan preferentemente a partir de metilvinilsulfuro, etilvinilsulfuro, propilvinilsulfuro, butilvinilsulfuro y sus mezclas. Son preferentes etilvinilsulfuro, propilvinilsulfuro y sus mezclas.

La cantidad de sustancia de alquilviniléter, o bien alquilvinilsulfuro, corresponde al menos a la cantidad de sustancia de catalizador de rutenio, preferentemente al menos diez veces la cantidad de sustancia.

Tras la adición de alquilviniléter, o bien alquilvinilsulfuro, el catalizador en forma de un aducto se separa de la mezcla de productos que contiene polialquénámico por medio de filtración en membrana. En este caso es preferente que la mezcla de productos elaborada tras la filtración en membrana realizada contenga menos de 50 ppm de renio, menos de 50 ppm de rutenio y menos de 50 ppm de osmio. Son especialmente preferentes menos de 20 ppm de renio, menos de 20 ppm de rutenio y menos de 20 ppm de osmio. De modo muy especialmente preferente, el contenido de los tres metales en suma es menor que 10 ppm, más preferentemente menor que 5 ppm, y en especial menor que 2 ppm. Los datos se refieren respectivamente a la composición que contiene polialquénámicos elaborada, temperada tras 20 h a 180°C y 1 mbar.

La mezcla de productos comprende polialquénámico y aducto de catalizador-alquilviniléter, o bien aducto de catalizador-alquilvinilsulfuro. Además puede estar contenido monómero que no ha reaccionado, y en caso dado oligómeros. Los oligómeros son polímeros con un peso molecular por debajo de 3000 g/mol. La mezcla de productos se alimenta a una membrana de filtración para la elaboración. Este tipo de filtración en membrana puede ser, a modo de ejemplo, una ultrafiltración o una nanofiltración, preferentemente una ultrafiltración. En este paso, las moléculas menores (monómeros, oligómeros y aducto de catalizador-alquilviniléter, o bien aducto de catalizador-alquilvinilsulfuro) se separan del polímero, filtrándose a través de la membrana. En este caso se añade con dosificación disolvente fresco para "lavar" los componentes reducidos a través de la membrana. De este modo, los monómeros, los oligómeros y el aducto de catalizador-alquilviniléter, o bien el aducto de catalizador-alquilvinilsulfuro, llegan al permeato y el polialquénámico permanece en el retentado.

Para la filtración en membrana se selecciona al menos un disolvente que también es apropiado para la polimerización. El disolvente de la filtración en membrana puede ser igual o diferente del disolvente en el que se ha realizado la polimerización. Para la polimerización y la filtración en membrana se emplea preferentemente el mismo disolvente. De este modo, los pasos a), b) y c) se realizan respectivamente en un disolvente orgánico, de modo que la mezcla de productos que contienen polialquénámico se presenta respectivamente en disolución.

Para la filtración en membrana se emplean habitualmente 0 a 10 volúmenes de lavado (1 volumen de lavado = 1 volumen de alimentación), preferentemente 1 a 5 volúmenes de lavado. La disolución de polímero obtenida de este modo se puede elaborar posteriormente (a modo de ejemplo secado, composición, etc.).

La separación en membrana se puede efectuar tanto mediante ultrafiltración como también mediante una nanofiltración. Para la ultrafiltración son apropiadas las siguientes condiciones: proporción de polímero 0,1 a 70 % en peso, referido a la mezcla de productos, temperatura de 20 a 100°C, preferentemente 30 a 80°C y presión de 0 a 6

bar. Para la nanofiltración son apropiadas las siguientes condiciones: proporción de polímero 0,1 a 70 % en peso, referido a la mezcla de productos, temperatura de 20 a 100°C, preferentemente 30 a 80°C y presión de 10 a 60 bar.

El permeato de la filtración en membrana se puede alimentar a una membrana de nanofiltración para recuperar el aducto de catalizador-alquilviniléter, o bien el aducto de catalizador-alquilvinilsulfuro, y los oligómeros separados. El retentato de la nanofiltración, que comprende el aducto, se puede recircular a la reacción de polimerización. En caso dado, el catalizador se puede reactivar previamente. Mediante la recirculación se reduce considerablemente el consumo en catalizador fresco en el paso de polimerización. El permeato de esta nanofiltración, que está predominantemente exento de oligómeros y aducto, se puede recircular a la ultrafiltración como disolvente de lavado. De este modo se puede reducir considerablemente el consumo en disolvente fresco. Alternativamente, el disolvente se puede destilar y emplear de nuevo.

Los límites de separación moleculares típicos de la membrana de ultrafiltración, en los que se retiene 90 % de las moléculas de un determinado peso molecular, se sitúan entre 1000 y 100000 g/mol (T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3ª ed., Springer 2007, página 313). El límite de separación de las membranas de nanofiltración se sitúa entre 100 y 2000 g/mol (T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3ª ed., Springer 2007, página 286, diagrama). Por consiguiente, una membrana apropiada puede ser una membrana de nanofiltración o ultrafiltración. Una membrana apropiada con las propiedades de separación deseadas es estable en el disolvente o mezcla de disolventes empleados.

La membrana de filtración en membrana presenta preferentemente una capa de separación de polímero, vidrio, metal, cerámica o sus mezclas.

Las membranas inorgánicas apropiadas se seleccionan preferentemente a partir de materiales metálicos porosos, membranas cerámicas o membranas cerámicas poliméricas, que se pueden seleccionar respectivamente a partir de óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de silicio, nitrito de titanio, carburo de silicio o sus mezclas y modificaciones. Tales membranas cerámicas se ofrecen, a modo de ejemplo, por Inopor GmbH, PALL Corporation o TAMI Industries. Se ofrece un compendio de proveedores en R. Mallada, M, Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications, Elsevier, 2008, página 182, Tabla 6.1. Debido a la proporción más elevada de superficie de membrana activa respecto a volumen de instalación son especialmente preferentes membranas en forma de módulos enrollados en espiral de membranas poliméricas.

Son preferentes membranas poliméricas estables a disolventes, como se describen, a modo de ejemplo, en los documentos US 2012/0123079, WO 2010/142979, US 2012/0279922 o EP 0943645B1.

Se describen capas de separación en membrana apropiadas, por ejemplo, en los documentos WO 2010/142979, US 2012/0279922 o EP 0943645B1. Los polímeros apropiados son apropiados en especial para disolventes orgánicos. Las capas de separación en membrana apropiadas se seleccionan preferentemente a partir de polidimetilsiloxanos (PDMS) o sus modificaciones (en especial modificaciones de acrilato), poliacrilonitrilos (PAN), poliimididas (PI), polieteretercetonas (PEEK), fluoruros de polivinilideno (PVDF), poliamidas (PA), poliamidoimididas (PAD), polietersulfonas (PES), polibenzimidazoles (PBI), polieteretercetonas sulfonadas (SPEEK), polietilenos (PE) y polipropilenos (PP). Son menos preferentes membranas que están optimizadas para medio acuoso. Entre estas cuentan casi siempre polímeros como acetato de celulosa (CA), polietersulfonas (PES) y polisulfonas (PS).

Se describen membranas a partir de acrilatos de silicona apropiadas, a modo de ejemplo, en el documento US 2015/0328619.

En una forma especial de realización de la invención, la capa de la membrana con actividad de separación se selecciona a partir de acrilatos de silicona reticulados, polidimetilsiloxano (PDMS) y poliimida.

El ajuste de los parámetros, como la selección del material de la capa de separación en membrana, temperatura, presión y superficie de membrana, se pueden efectuar por el especialista mediante ensayos previos apropiados. Actualmente no existen aún modelos predictivos para el rendimiento de las membranas empleadas.

Tras la separación de membrana se puede eliminar el disolvente en el que está disuelta la composición que contiene polialquénamero. Esto se puede realizar, a modo de ejemplo, mediante calentamiento o reducción de la presión, a modo de ejemplo por medio de desgasificación en vacío. De manera alternativa o adicional se puede realizar un secado, a modo de ejemplo bajo presión reducida y/o temperatura elevada, para eliminar el disolvente. El producto sólido obtenido se puede granular para dar partículas, a modo de ejemplo mediante peletización por extrusión o granulación sumergida, o pulverizar, a modo de ejemplo mediante secado por pulverización o molturación.

El procedimiento según la invención se puede realizar de manera continua o discontinua.

El polioctenámico presenta preferentemente un peso molecular promedio en número (Mw) de 3000 g/mol a 500000 g/mol, preferentemente de 2000 g/mol a 400000 g/mol, y de modo especialmente preferente de 5000 a 350000 g/mol. El método de medición se indica en los ejemplos.

El peso molecular deseado se puede ajustar, a modo de ejemplo, en presencia de al menos un regulador que permita interrumpir la estructura de cadena. Los reguladores apropiados son conocidos por la literatura y son, a modo de ejemplo, alquenos acíclicos con uno o varios dobles enlaces no conjugados, que se pueden presentar en posición terminal o interna, y no portan sustituyentes preferentemente. Tales compuestos son, por ejemplo, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno o 2-penteno. Los alquilviniléteres no corresponden a esta definición, ya que no son útiles como reguladores. Esto se puede explicar al desactivar los alquilviniléteres el catalizador. Alternativamente se pueden emplear como reguladores compuestos cíclicos que presentan un doble enlace en su cadena lateral, como por ejemplo vinilciclohexeno.

La proporción cis/trans de los cicloalquénámicos se puede ajustar mediante métodos habituales para el especialista. A modo de ejemplo, la proporción es dependiente de catalizadores, disolventes, intensidad de agitación o temperatura o tiempo de reacción. Preferentemente, el contenido trans asciende al menos a 55 %, preferentemente al menos a 70 %, y de modo especialmente preferente 75 a 85 %. La proporción cis/trans se determina por medio de ¹H-NMR en cloroformo deuterado.

Ejemplos

Métodos de determinación

Peso molecular promedio en peso

La determinación del peso molecular se efectuó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) en ajuste a la norma DIN 55672-1:2016-03. Las mediciones se realizaron con una instalación de GPC de la firma Knauer Wissenschaftliche Geräte GmbH. Se midió el polímero como disolución en tetrahidrofurano (c = 5 g/l, volumen de inyección 100 µl) en una columna SDV (30 cm, 5 µm, lineal) con columna previa (SDV 5 cm, 5 µm, 100 Å) a 23°C y un flujo de 1 ml/min. El cálculo de los valores de peso molecular se efectuó por medio del método de tira frente a patrón de poliestireno. Para la valoración se empleó el software WinGPC UniChrom (Build 5350) de PSS Polymer Standards Service GmbH.

Punto de fusión y entalpía de fusión

La determinación del punto de fusión y de la entalpía de fusión se efectuó por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC). Se midieron muestras de polímeros entre 5 y 10 mg. Las mediciones se realizaron en un aparato DSC-7 de la firma PerkinElmer con nitrógeno 5,0 con 20 mL/min como gas de lavado. El programa de medición contenía un primer calentamiento de -90°C a 80°C (tasa de calefacción 20 K/min), un enfriamiento de 80°C a -90°C (tasa de enfriamiento 20 K/min) y un segundo calentamiento de 90°C a 80°C (tasa de calentamiento 20 K/min). El punto de fusión y la entalpía de fusión de los polialquénámicos se determinaron por medio del segundo calentamiento.

Análisis de trazas elemental

Las determinaciones de elementos traza del catalizador en el polialquénámico se realizaron cuantitativamente mediante ICP-MS. Se disgregaron 0,1-0,2 g de muestra en 10 ml de un HNO₃ al 65 % en peso y 2 ml de agua bajo un máximo de aproximadamente 130 bar de presión a un máximo de aproximadamente 300°C. La disgregación se evaporó en el sistema cerrado a un máximo de aproximadamente 95°C, se disolvió con 0,5 ml de HNO₃ y se rellenó con agua a 20 ml. Se midió cuantitativamente el contenido en diversos elementos en la disolución con un Quadrupol ICPMS "ICAP Q" de la firma Thermo Fischer.

Ejemplo 1A: síntesis de polioctenámico en heptano con sistema catalizador de wolframio/aluminio

En un reactor de vidrio de 2 L seco se introdujeron 585 ml de heptano, 100 g de cicloocteno (COE) y 0,34 g de vinilciclohexeno (VCH) bajo argón. Se calentó la mezcla de reacción hasta 30°C y se añadieron 0,4 ml de una disolución de dicloruro de etilaluminio (20 % en peso) en heptano. A continuación se añadió con dosificación lentamente 1 ml de una disolución de hexacloruro de wolframio/óxido de propileno (1/3 mol/mol) en tolueno (2,8 % en peso de wolframio). Se observó un aumento de temperatura de 5°C y la mezcla de reacción se volvió claramente más viscosa. El contenido del reactor se envasó entonces y se obtuvo una disolución de 20 % en peso de polioctenámico en heptano.

Ejemplo 1B (ejemplo comparativo): purificación en membrana de polioctenámico en heptano con sistema catalizador de wolframio/aluminio

Se diluyó adicionalmente una disolución de 1,25 l de 20 % en peso de polioctenámico en heptano (producido según el Ejemplo 1A) con 3,75 l de heptano a 5 % en peso. La disolución de polímero de 5 l obtenida se purificó por medio de diafiltración a través de una membrana polimérica de ultrafiltración PuraMem® UF (Cut-off aproximadamente 35 000 Da), producto de Evonik Resource Efficiency GmbH. A tal efecto se utilizó una instalación de filtración de flujo cruzado con un módulo de membrana 1812 (superficie de membrana aproximadamente 0,14 m²). En una diafiltración se aplica la membrana como una barrera semipermeable, reteniéndose las moléculas grandes (polímero) y lavándose las (impurezas) reducidas a través de la membrana por medio de adición de disolvente. La adición de disolvente fresco estaba sincronizada con el flujo de permeato, de modo que el nivel de llenado en el recipiente de reserva se mantuvo constante. El ensayo se realizó a 50°C y 3 bar, añadiéndose con dosificación en total 25 l de heptano fresco (5 volúmenes de lavado en proporción con el volumen de partida de la disolución de polímero). Tras esta purificación se obtuvieron 5 l de disolución de polímero como retentato. Además se obtuvieron 25 l de disolución de permeato.

Temperado a 180°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de retentato (disolución de polímero purificada) en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 1,5 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,25 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,30 % en moles de grupos ciclohexeno terminales.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).

Punto de fusión: 54 °C

Entalpía de fusión: 75 J/g

Peso molecular M_w: 135.000 g/mol

Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 3,8 %

Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía 250 ppm de wolframio, 125 ppm de aluminio y 110 ppm de cloro.

Ejemplo 2A: síntesis de polioctenámico en heptano con catalizador de Ru

En un reactor de vidrio de 2 l seco se introdujeron 1 l de heptano, 300 g de cicloocteno (COE) y 1,03 g de vinilciclohexeno (VCH) bajo argón. Se calentó la mezcla de reacción hasta 70°C y se añadió una disolución de 14,4 mg de dicloruro de triclohexilfosfin[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dimetilimidazol-2-iliden](2-tienilmetiliden)rutenio(II) (catalizador C3) en 3,27 ml de tolueno. Se observó un aumento de temperatura de 16°C y la mezcla de reacción se volvió claramente más viscosa. El contenido del reactor se envasó entonces y se obtuvo una disolución de 30 % en peso de polioctenámico en heptano.

Ejemplo 2B (ejemplo comparativo): purificación en membrana de polioctenámico en heptano con sistema catalizador de Ru

Se diluyó una disolución de 1,25 l de 20 % en peso de polioctenámico en heptano (producido según el Ejemplo 2A) con 3,75 l de heptano a 5 % en peso. La disolución de polímero de 5 l obtenida se purificó por medio de diafiltración a través de una membrana polimérica de ultrafiltración PuraMem® UF (Cut-off aproximadamente 35 000 Da), producto de Evonik Resource Efficiency GmbH. A tal efecto se utilizó una instalación de filtración de flujo cruzado con un módulo de membrana 1812 (superficie de membrana aproximadamente 0,14 m²). La adición de disolvente fresco estaba sincronizada con el flujo de permeato, de modo que el nivel de llenado en el recipiente de reserva se mantuvo constante. El ensayo se realizó a 50°C y 3 bar, añadiéndose con dosificación en total 25 l de heptano fresco (5 volúmenes de lavado en proporción con el volumen de partida de la disolución de polímero). Tras esta purificación se obtuvieron 5 l de disolución de polímero como retentato. Además se obtuvieron 25 l de disolución de permeato.

Temperado a 80°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 3 h a 80°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía en parte a la estructura esperada de un polioctenámico (véase más arriba), estando ausentes los grupos terminales (grupos terminales vinilo y ciclohexeno), y observándose señales desconocidas en la zona de olefinas.

Temperado a 180°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía en parte a la estructura esperada de un polioctenámico (véase más arriba), estando ausentes los grupos terminales (grupos terminales vinilo y ciclohexeno), y observándose señales desconocidas en la zona de olefinas.

Punto de fusión: 30°C

Entalpía de fusión: 58 J/g

Los valores de punto de fusión y entalpía de fusión claramente más reducidos en comparación con el secado a 80°C mostraban que el polímero era inestable a una temperatura de 180°C. La disolución de polímero contenía partículas finas grises que bloqueaban la membrana, de modo que su aplicación ulterior no era posible. Las partículas grises eran probablemente compuestos inorgánicos que contenían rutenio, que eran insolubles y permanecían en el polímero tras el secado.

Ejemplo 3A (ejemplo comparativo): síntesis de polioctenámico en heptano con catalizador de Ru y adición de butilviniléter

En un reactor de vidrio de 2 l seco se introdujeron 1 l de heptano, 300 g de cicloocteno (COE) y 1,03 g de vinilciclohexeno (VCH) bajo argón. Se calentó la mezcla de reacción hasta 70°C y se añadió una disolución de 14,4 mg de dicloruro de triclohexilfosfin[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dimetilimidazol-2-iliden](2-tienilmetiliden)rutenio(II) (catalizador C3) en 3,27 ml de tolueno. Se observó un aumento de temperatura de 17°C y la mezcla de reacción se volvió claramente más viscosa. Después de 30 minutos, la temperatura se situaba de nuevo en 70°C y se añadieron 2,73 g de butilviniléter. Después de 2 h a 70°C se envasó el contenido del reactor y se obtuvo una disolución de 30 % en peso de polioctenámico en heptano.

Temperado a 80°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 3 h a 80°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,31 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,33 % en moles de grupos ciclohexeno terminales.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).

Punto de fusión: 57 °C

Entalpía de fusión: 78 J/g

Peso molecular M_w: 104.000 g/mol

Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 6 %

Temperado a 180°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía en parte a la estructura esperada de un polioctenámico (véase más arriba), estando ausentes los grupos terminales (grupos terminales vinilo y ciclohexeno), y observándose señales desconocidas en la zona de olefinas.

Punto de fusión: 42°C

Entalpía de fusión: 64 J/g

Los valores de punto de fusión y entalpía de fusión claramente más reducidos en comparación con el secado a 80°C mostraban que el polímero era inestable a una temperatura de 180°C. Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía 3 ppm de rutenio.

Ejemplo 3B (según la invención): purificación en membrana de polioctenámico en heptano con catalizador de Ru y adición de butilviniléter

Se diluyó adicionalmente una disolución de 1,25 l de 20 % en peso de polioctenámico en heptano (producido según el Ejemplo 3A) con 3,75 l de heptano a 5 % en peso. La disolución de polímero de 5 l obtenida se purificó por medio

de diafiltración a través de una membrana polimérica de ultrafiltración PuraMem® UF (Cut-off aproximadamente 35 000 Da), producto de Evonik Resource Efficiency GmbH. A tal efecto se utilizó una instalación de filtración de flujo cruzado con un módulo de membrana 1812 (superficie de membrana aproximadamente 0,14 m²). La adición de disolvente fresco estaba sincronizada con el flujo de permeato, de modo que el nivel de llenado en el recipiente de reserva se mantuvo constante. El ensayo se realizó a 50°C y 3 bar, añadiéndose con dosificación en total 25 l de heptano fresco (5 volúmenes de lavado en proporción con el volumen de partida de la disolución de polímero). Tras esta purificación se obtuvieron 5 l de disolución de polímero como retentato. Además se obtuvieron 25 l de disolución de permeato.

Temperado a 180°C

10 Con fines analíticos se secaron 10 ml de retentato (disolución de polímero purificada) en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,29 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,30 % en moles de grupos ciclohexeno terminales.

15 ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).

Punto de fusión: 57 °C

Entalpía de fusión: 78 J/g

20 Peso molecular Mw: 113.000 g/mol

Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 3,2 %

El elevado punto de fusión (> 56°C) y la elevada entalpía de fusión (> 75 J/g) mostraban que el polioctenámico purificado era estable a 180°C bajo las condiciones de temperado.

25 La reducción de la proporción de oligómero en la GPC en comparación con la disolución de partida (véase el Ejemplo 3A) mostraba que esta purificación permitía una separación de oligómeros por medio de ultrafiltración. Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía únicamente 1,5 ppm de rutenio. Además no se observaron partículas insolubles en la disolución de polímero.

Ejemplo 4A (ejemplo comparativo): síntesis de polioctenámico en heptano con catalizador de Ru y adición de etilvinilsulfuro

30 En un reactor de vidrio de 2 l seco se introdujeron 1 l de heptano, 300 g de cicloocteno (COE) y 1,03 g de vinilciclohexeno (VCH) bajo argón. Se calentó la mezcla de reacción hasta 60°C y se añadió una disolución de 14,4 mg de dicloruro de triclohexilfosfin[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dimetilimidazol-2-iliden](2-tienilmetiliden)rutenio(II) (catalizador C3) en 3,27 ml de tolueno. Se observó un aumento de temperatura de 20°C y la mezcla de reacción se volvió claramente más viscosa. Después de 30 minutos, la temperatura se situaba de nuevo en 65°C y se añadieron 35 2,41 g de etilvinilsulfuro. Después de 2 h a 60°C se envasó el contenido del reactor y se obtuvo una disolución de 30 % en peso de polioctenámico en heptano.

Temperado a 80°C

40 Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 3 h a 80°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,31 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,33 % en moles de grupos ciclohexeno terminales.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).

45 Punto de fusión: 57 °C

Entalpía de fusión: 79 J/g

Peso molecular Mw: 110.000 g/mol

Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 3 %

Temperado a 180°C

50 Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía en parte a la estructura esperada de un polioctenámico (véase

más arriba), estando ausentes los grupos terminales (grupos terminales vinilo y ciclohexeno), y observándose señales desconocidas en la zona de olefinas.

Punto de fusión: 40°C

Entalpía de fusión: 62 J/g

- 5 El punto de fusión y la entalpía de fusión claramente más reducidos en comparación con el secado a 80°C mostraban que el polímero era inestable a una temperatura de 180°C. Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía 5 ppm de rutenio.

Ejemplo 4B (según la invención): purificación en membrana de polioctenámico en heptano con catalizador de Ru y adición de etilvinilsulfuro

- 10 Se diluyó adicionalmente una disolución de 1,25 l de 20 % en peso de polioctenámico en heptano (producido según el Ejemplo 3A) con 3,75 l de heptano a 5 % en peso. La disolución de polímero de 5 l obtenida se purificó por medio de diafiltración a través de una membrana polimérica de ultrafiltración PuraMem® UF (Cut-off aproximadamente 35 000 Da), producto de Evonik Resource Efficiency GmbH. A tal efecto se utilizó una instalación de filtración de flujo cruzado con un módulo de membrana 1812 (superficie de membrana aproximadamente 0,14 m²). La adición de disolvente fresco estaba sincronizada con el flujo de permeato, de modo que el nivel de llenado en el recipiente de reserva se mantuvo constante. El ensayo se realizó a 50°C y 3 bar, añadiéndose con dosificación en total 25 l de heptano fresco (5 volúmenes de lavado en proporción con el volumen de partida de la disolución de polímero). Tras esta purificación se obtuvieron 5 l de disolución de polímero como retentato. Además se obtuvieron 25 l de disolución de permeato.
- 15

- 20 Temperado a 180°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de retentato (disolución de polímero purificada) en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 2 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,29 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,30 % en moles de grupos ciclohexeno terminales.

25

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).

Punto de fusión: 57 °C

- 30 Entalpía de fusión: 80 J/g

Peso molecular M_w: 125.000 g/mol

Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 0,7 %

El elevado punto de fusión (> 56°C) y la elevada entalpía de fusión (> 75 J/g) mostraban que el polioctenámico purificado era estable a 180°C bajo las condiciones de temperado.

- 35 La reducción de la proporción de oligómero en la GPC en comparación con la disolución de partida (véase el Ejemplo 4A) mostraba que esta purificación permitía una separación de oligómeros por medio de ultrafiltración. Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía únicamente 2,4 ppm de rutenio. Además no se observaron partículas insolubles en la disolución de polímero.

Ejemplo 5A: síntesis de polioctenámico en tolueno con catalizador de Ru y adición de butilviniléter

- 40 En un reactor de vidrio de 2 l seco se introdujeron 380 ml de tolueno, 80 g de cicloocteno (COE) y 0,275 g de vinilciclohexeno (VCH) bajo argón. Se calentó la mezcla de reacción hasta 70°C. Después se añadió una disolución de 6,4 mg de dicloruro de triclohexilfosfin[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dimetilimidazol-2-iliden](2-tienilmetiliden)rutenio(II) (catalizador C3) en 1,45 ml de tolueno. La temperatura de reacción aumentó después de 5 minutos hasta 74°C y se redujo de nuevo a 70°C. En este caso, la mezcla de reacción se volvió claramente más viscosa. 30 minutos tras la adición de catalizador se añadieron 0,73 g de butilviniléter y se agitó la mezcla adicionalmente a 70°C durante 2 h. El contenido del reactor se envasó entonces y se obtuvo una disolución de 20 % en peso de polioctenámico en tolueno.
- 45

Temperado a 80°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 3 h a 80°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 1,7 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,3 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,32 % en moles de grupos ciclohexeno terminales.

- 5 ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).
- Punto de fusión: 56 °C
Entalpía de fusión: 78 J/g
- 10 Peso molecular Mw: 101.000 g/mol
Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 8 %

Temperado a 180°C

- 15 Con fines analíticos se secaron 10 ml de esta disolución en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 1,7 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía en parte a la estructura esperada de un polioctenámico (véase más arriba), estando ausentes los grupos terminales (grupos terminales vinilo y ciclohexeno), y observándose señales desconocidas en la zona de olefinas.

Punto de fusión: 28°C

Entalpía de fusión: 66 J/g

- 20 Los valores de punto de fusión (< 30°C) y entalpía de fusión (< 70 J/g) claramente más reducidos en comparación con el secado a 80°C mostraban que el polímero era inestable a una temperatura de 180°C. Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía 5 ppm de rutenio.

Ejemplo 5B (según la invención): purificación en membrana de polioctenámico en tolueno con catalizador de Ru y adición de butilviniléter

- 25 Se diluyó adicionalmente una disolución de 1,25 ml de 20 % en peso de polioctenámico en tolueno del Ejemplo 4A con 375 ml de tolueno. La disolución de polímero de 500 ml obtenida (5 % en peso de tolueno) se purificó por medio de una membrana polimérica de ultrafiltración PuraMem® UF (Cut-off aproximadamente 35 000 Da), producto de Evonik Resource Efficiency GmbH. A tal efecto se utilizó una instalación de filtración de flujo cruzado con 4 células de ensayo y superficie de membrana total de 136 cm². El ensayo se realizó a 50°C y 3 bar, añadiéndose con dosificación en total 3,5 l de tolueno fresco (7 volúmenes de lavado en proporción con el volumen de partida de la disolución de polímero). Tras esta purificación se obtuvieron 500 ml de disolución de polímero como retentato. Además se obtuvieron 3,5 l de disolución de permeato.

Temperado a 180°C

- 35 Con fines analíticos se secaron 10 ml de retentato en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 1,7 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,3 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,32 % en moles de grupos ciclohexeno terminales.

- 40 ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).
- Punto de fusión: 59 °C
Entalpía de fusión: 78 J/g
Peso molecular Mw: 119.000 g/mol
Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 1,4 %

- 45 El elevado punto de fusión (> 56°C) y la elevada entalpía de fusión (> 75 J/g) mostraban que el polioctenámico purificado era estable a 180°C bajo las condiciones de temperado. La reducción de la proporción de oligómero en la GPC en comparación con la disolución de partida (véase el Ejemplo 4A) mostraba que esta purificación permitía una separación de oligómeros por medio de ultrafiltración. Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía menos de 1 ppm de rutenio (cantidad por debajo del límite de identificación).

- 50 Ejemplo 6A: síntesis de polioctenámico en heptano con sistema catalizador de wolframio/aluminio y adición de butilviniléter

5 En un reactor de vidrio de 2 l seco se introdujeron 585 ml de tolueno, 100 g de cicloocteno (COE) y 0,34 g de vinilciclohexeno (VCH) bajo argón. Se calentó la mezcla de reacción hasta 30°C y se añadieron 0,4 ml de una disolución de dicloruro de etilaluminio (20 % en peso) en heptano. A continuación se añadió con dosificación lentamente 1 ml de una disolución de hexacloruro de wolframio/óxido de propileno (1/3 mol/mol) en tolueno (2,8 % en peso de wolframio). Se observó un aumento de temperatura de 5°C y la mezcla de reacción se volvió claramente más viscosa. El contenido del reactor se envasó entonces y se obtuvo una disolución de 20 % en peso de polioctenámico en heptano.

Ejemplo 6B (según la invención): purificación en membrana de polioctenámico en heptano con sistema catalizador de wolframio/aluminio y adición de butilviniléter

10 Se diluyó adicionalmente una disolución de 1,25 l de 20 % en peso de polioctenámico en heptano (producida según el Ejemplo 5A) con 3,75 l de heptano a 5 % en peso. La disolución de polímero de 5 l obtenida se purificó por medio de diafiltración a través de una membrana polimérica de ultrafiltración PuraMem® UF (Cut-off aproximadamente 35 000 Da), producto de Evonik Resource Efficiency GmbH. A tal efecto se utilizó una instalación de filtración de flujo cruzado con un módulo de membrana 1812 (superficie de membrana aproximadamente 0,14 m²). La adición de
15 disolvente fresco estaba sincronizada con el flujo de permeato, de modo que el nivel de llenado en el recipiente de reserva se mantuvo constante. El ensayo se realizó a 50°C y 3 bar, añadiéndose con dosificación en total 25 l de heptano fresco (5 volúmenes de lavado en proporción con el volumen de partida de la disolución de polímero). Tras esta purificación se obtuvieron 5 l de disolución de polímero como retentato. Además se obtuvieron 25 l de disolución de permeato.

20 Temperado a 180°C

Con fines analíticos se secaron 10 ml de retentato (disolución de polímero purificada) en una cápsula de aluminio en armario secador de vacío tras inertización con nitrógeno durante 20 h a 180°C y 1 mbar de vacío. Se obtuvieron 1,5 g de producto sólido blanco. El espectro de NMR del producto sólido correspondía a la estructura esperada de un polioctenámico, que contenía 0,25 % en moles de grupos vinilo terminales y 0,30 % en moles de grupos ciclohexeno
25 terminales.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 30 °C) δ (ppm): polioctenámico: 5,38, 5,34, 2,01, 1,96, 1,30; grupos terminales: 5,81 (m, 1H, -CH₂=CH-CH₂-), 5,66 (d, 2H, CH₂-CH=CH-CH₂), 5,38-5,34 (m, 2H, -CH-CH=CH-CH₂), 4,95 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-).

Punto de fusión: 54 °C

30 Entalpía de fusión: 75 J/g

Peso molecular M_w: 135.000 g/mol

Proporción de oligómero (M < 3000 g/mol): 3,8 %

Un análisis de trazas elemental mostraba que el polímero contenía 250 ppm de wolframio, 125 ppm de aluminio y 110 ppm de cloro.

35

Resumen

Ejemplo	Catalizador	Disolvente	Adición de derivado de alquilvinilo tras reacción	Filtración en membrana	Resultados tras temperado a 180 °C
1A	EADC/WCl ₆	Heptano	No	No	P.f. 54 °C, 250 ppm de W, 125 ppm de Al, 110 ppm de Cl
1B	EADC/WCl ₆	Heptano	No	5 volúmenes de lavado	P.f. 54 °C, 250 ppm de W, 125 ppm de Al
2A	C3	Heptano	No	No	P.f. 30 °C, 10 ppm de Ru
2B	C3	Heptano	No	5 volúmenes de lavado	P.f. 30 °C, precipitación de partículas grises
3A	C3	Heptano	Butilviniléter	No	P.f. 42 °C, 3 ppm de Ru
3B*	C3	Heptano	Butilviniléter	5 volúmenes de lavado	P.f. 59 °C, 1,5 ppm de Ru
4A	C3	Heptano	Etilvinilsulfuro	No	P.f. 40 °C, 5 ppm de Ru
4B*	C3	Heptano	Etilvinilsulfuro	5 volúmenes de lavado	P.f. 57 °C, 2,4 ppm de Ru
5A	C3	Tolueno	Butilviniléter	No	P.f. 28 °C, 5 ppm de Ru
5B*	C3	Tolueno	Butilviniléter	7 volúmenes de lavado	P.f. 59 °C, <1 ppm de Ru
6B	EADC/WCl ₆	Heptano	Butilviniléter	5 volúmenes de lavado	P.f. 54 °C, 250 ppm de W, 125 ppm de Al, 110 ppm de Cl
* según la invención EADC = dicloruro de etilaluminio, p.f. = punto de fusión					

5 El polioctenámico que se sintetiza con catalizador de wolframio y a continuación se somete a una filtración en membrana muestra un punto de fusión por debajo de 57°C. Además están contenidas proporciones elevadas de cloro y metal (véase el Ejemplo 1B). Una adición de un alquilviniléter (Ejemplo 6B) no muestra una modificación en punto de fusión ni en proporciones de metal.

10 En la producción de polioctenámico catalizada con rutenio, una filtración en membrana sin alquilviniléter conduce a una precipitación de partículas grises con un punto de fusión muy reducido de 30°C (Ejemplo 2B). Si se añade alquilviniléter o alquilvinilsulfuro sin realizar una filtración en membrana, los polímeros no son estables a 180°C (punto de fusión Ejemplo 3A: 42°C, Ejemplo 4A: 40°C, Ejemplo 5A: 28°C) y la proporción de metal en el polímero es más elevada.

La combinación de catalizador de rutenio, adición de alquilviniléter y filtración en membrana conduce a un polioctenámico estable a la temperatura a 180°C, con un punto de fusión elevado de 57°C, o bien 59°C.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una composición que contiene polialquénámero, que comprende los pasos:
 - 5 a) reacción de al menos un cicloalqueno mediante polimerización metatética con apertura de anillo en al menos un disolvente orgánico bajo obtención de una mezcla de productos que contiene polialquénámero, realizándose la polimerización en presencia de al menos un catalizador que contiene metal, y seleccionándose el metal a partir de renio, rutenio, osmio o mezclas de estos, seleccionándose el cicloalqueno a partir del grupo constituido por ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclododeceno y mezclas de estos,
 - b) adición de al menos un derivado de alquilvinilo, que se selecciona a partir de alquilviniléter, alquilvinilsulfuro o mezclas de estos, tras la polimerización, y
 - 10 c) elaboración de la mezcla de productos para la eliminación del catalizador bajo obtención de la composición que contiene polialquénámero, efectuándose la elaboración por medio de filtración en membrana en al menos un disolvente orgánico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se añaden etilviniléter, butilviniléter o mezclas de estos como alquilviniléteres.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se añade metilvinilsulfuro, etilvinilsulfuro, propilvinilsulfuro, butilvinilsulfuro y sus mezclas como alquilvinilsulfuro.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la membrana de la filtración en membrana presenta una capa con actividad de separación que se selecciona a partir de polímeros, vidrio, metal, cerámica o sus mezclas.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la capa con actividad de separación de la membrana se selecciona a partir de acrilatos de silicona reticulados, polidimetilsiloxano (PDMS) y poliimida.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado por que la filtración en membrana es una ultrafiltración.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cicloalqueno comprende cicloocteno.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la polimerización se realiza en un disolvente apolar aromático o alifático.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea el mismo disolvente para la polimerización y la filtración en membrana.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el metal del catalizador se selecciona a partir de rutenio.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción de cicloalquenos se efectúa en presencia de un regulador, preferentemente en presencia de alquenos acíclicos como reguladores con uno o varios dobles enlaces no conjugados, o compuestos cíclicos que presentan un doble enlace en su cadena lateral.